

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-343360

(P 2003-343360A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード* (参考)

F 0 2 M 21/02

F 0 2 M 21/02

G 3G092

C 0 1 B 3/26

C 0 1 B 3/26

4G140

F 0 2 D 19/02

F 0 2 D 19/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-157814 (P2002-157814)

(22) 出願日 平成14年5月30日 (2002.5.30)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 林 高弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

F ターム (参考) 3G092 AB09

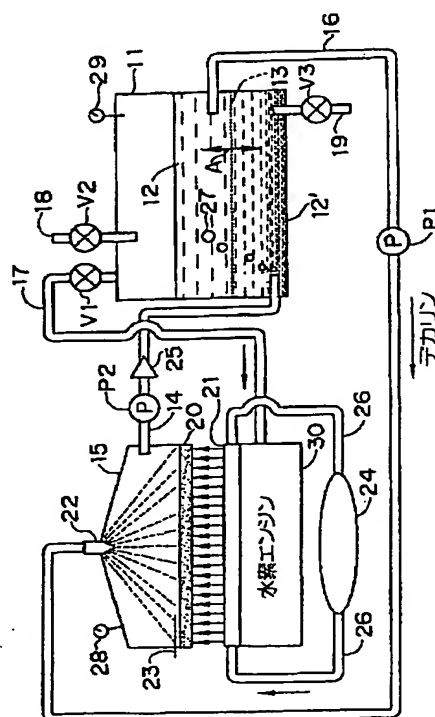
4G140 DA03 DB03 DB05

(54) 【発明の名称】 水素エンジンシステム

(57) 【要約】

【課題】 水素エンジンからの廃熱の利用によるシステム全体のエネルギー効率の向上が図れ、かつ脱水素反応を迅速に行なわせて高純度の水素ガスを効率良く供給することできると共に、軽量で小型の水素エンジンシステムを提供する。

【解決手段】 デカリン 12 を水素エンジン 30 の放熱で加熱された触媒上で液膜状態となるように反応タンク 15 に供給して脱水素反応させ、発生した水素ガスを分離して排出する水素ガス生成装置である。



- 11 貯留分離タンク
- 12 炭化水素系燃料(デカリン)
- 12' 脱水素生成物(ナフタレン)
- 13 分離器
- 15 反応タンク
- 30 水素エンジン

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環式炭化水素を含む燃料の脱水素反応により生じた水素ガスが供給されて作動する水素エンジンを備えた水素エンジンシステムであって、

前記水素エンジンからの放熱により加熱可能に配置された触媒を備え、供給された脂環式炭化水素を含む燃料を加熱された前記触媒上で脱水素反応させる反応手段と、前記燃料を触媒上で液膜状態となるように反応手段に供給する供給手段と、

前記燃料の脱水素反応により生じた水素ガスを分離して排出する分離手段と、を備えた水素エンジンシステム。

【請求項 2】 内部を循環する冷却水によって放熱する熱量を調節する冷却水循環系を備え、放熱される熱量を調節して前記触媒を加熱する発熱体を設けた請求項 1 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 3】 前記分離手段が、脂環式炭化水素を含む燃料を貯留し、かつ貯留された燃料中に、前記燃料の脱水素反応によって生じた水素ガス及び脱水素生成物が供給されると共に、前記水素ガスを排出する排出口を備えた貯留分離タンクである請求項 1 又は 2 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 4】 前記貯留分離タンクが、脱水素生成物の拡散を抑え、かつ水素ガスを透過する分離膜を内部に備えた請求項 3 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 5】 前記分離膜が内部に略水平に設けられ、前記分離膜で区画された該分離膜の下方に脱水素生成物を貯留するようにした請求項 4 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 6】 前記分離膜が移動可能に設けられている請求項 4 又は 5 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 7】 内部を区画する移動可能な分離膜を備え、該分離膜により区画された一方の室に脂環式炭化水素を含む燃料を貯留し、かつ他方の室に前記燃料の脱水素反応により生じた水素ガスが除去された脱水素生成物を貯留する貯留タンクを更に含む請求項 1 又は 2 に記載の水素エンジンシステム。

【請求項 8】 触媒及び触媒を加熱する加熱器を備えると共に、脱水素生成物及び水素ガスが供給され、脱水素生成物を加熱された触媒上で水素化反応させる再生タンクを更に含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の水素エンジンシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素エンジンシステムに係り、特に、車両に搭載された水素エンジンに車両内で生成した水素ガスを供給する水素エンジンシステムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水素エンジンを搭載した水素エンジンは、車両の駆動力を得るための燃料源として水

素、又は水素を生成するための原燃料を搭載している。水素を搭載する水素エンジン車では、水素ガスを圧縮して高压に若しくは液化して充填したボンベ、または水素を吸蔵する水素吸蔵合金や水素吸着材料により水素を搭載している。一方、原燃料を搭載する水素エンジン車では、原燃料としてのメタノール、ガソリン等の炭化水素と、この原燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する水素生成装置とを搭載している。

【0003】 しかしながら、車両に水素を搭載する場合、高压タンクに圧縮した状態で搭載すると、高压タンクは大きいわりに壁厚が厚く内容積をかせげないために水素充填量が少ない。液体水素として搭載する場合は、気化ロスがあるほか、液化に多大なエネルギーを要するため総合的なエネルギー効率の点で望ましくない。また、水素吸蔵合金や水素吸着材料では、水素エンジン車に必要とされる水素貯蔵密度が不充分であり、また水素の吸蔵や吸着等を制御するのが非常に困難である。また更に、水素を高压化、液化したり、吸蔵するのに設備を別途整備する必要もある。

【0004】 一方、原燃料を搭載する水素エンジンは、水素を搭載する水素エンジン車に比較して、1 回の燃料補給で走行可能な距離が長いという利点を有しており、炭化水素系の原燃料は水素ガスに比較して輸送等の取り扱いが容易であるという利点も有している。また、水素は燃焼しても空中の酸素と結合して水となるだけで公害の心配がない。また更に、水素を燃焼させた場合、単位量あたりガソリンの数倍の熱を放出するため、その熱量を利用することも可能である。

【0005】 脂環式炭化水素の 1 つであるデカリン（デカヒドロナフタレン）は、常温では殆ど蒸気圧がゼロ（沸点が 200℃ 近傍）で取り扱いし易いことから、原燃料としての使用の可能性が期待されている。

【0006】 デカリンの脱水素化方法としては、デカリンをコバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、テルニウム、ニッケル、および白金の中から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で照射し、デカリンから水素を離脱させる方法が知られている（特公平 3-9091 号公報）。また、有機リン化合物のロジウム錯体の存在下、または有機リン化合物とロジウム化合物との存在下に、デカリンに光照射することによりデカリンから水素を製造する方法が知られている（特公平 5-18761 号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、水素エンジンに供給する水素ガスは、特に水素ガス中の水素濃度が高いことが要求され、上記従来の脱水素化による水素生成方法を適用しようとする、反応転化率が低く、脱水素化によって生じた環状不飽和物や未反応の燃料が混在するために、水素エンジンに供給しても水素分圧が低いことから高性能が得られないという問題があった。

【0008】一方、特開2001-110437公報では、水素化芳香族化合物の脱水素により高純度の水素を製造、供給できるとするシステムが開示されている。しかし、このシステムでも、反応転化率の点では十分でなく、しかも原燃料用のほか環状不飽和物用の貯蔵タンクも不可欠であり、装置全体が大きすぎるばかりか重量もありすぎて、現実には車両内の狭い場所への搭載は困難である。

【0009】システムの小型化を図る技術として、特開2001-68138公報には、共通の容器内に燃料と脱水素後の反応生成物を貯蔵する手段と燃料を脱水素する手段と水素を排出すると共に反応生成物を液体回収する手段とを備えた燃料電池用の水素供給システムが開示されている。確かに、ある程度の小型化は可能であるが、反応生成物を分離するための手段が不可欠である。また、反応転化率の点ではやはり不充分であり、水素エンジンの作動に必要とされる純水素が安定的に得られず、あるいは脱水素後の反応生成物や未反応の燃料の混在により水素分圧が低くなることで高性能が得られない等の問題は依然として残っていた。また更に、特に脂環式炭化水素の脱水素反応は高温（300℃前後）下で行なわれるが、燃料電池の廃熱のみでは脱水素反応を効率良く行なうことはできない。

【0010】他方、車両内に貯留された環状不飽和物を脂環式炭化水素に再生することによりリサイクルし、脂環式炭化水素／環状不飽和物を車両との間で循環使用できれば、脂環式炭化水素を水素を多量に貯蔵し得る水素貯蔵体として利用でき、1回の燃料補給で長距離走行が可能となると共に、燃料廃棄物を出すこともない。

【0011】本発明は、上記に鑑み成されたもので、水素エンジンからの廃熱の利用によるシステム全体のエネルギー効率の向上が図れ、かつ脱水素反応を迅速に行なわせて高純度の水素ガスを効率良く供給することできると共に、軽量で小型の水素エンジンシステムを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の水素エンジンシステムは、水素エンジンからの放熱により加熱可能に配置された触媒を備え、供給された脂環式炭化水素を含む燃料を加熱された前記触媒上で脱水素反応させる反応手段と、前記燃料を触媒上で液膜状態となるように前記反応手段に供給する供給手段と、前記燃料の脱水素反応によって生じた水素ガスを分離して排出する分離手段と、分離された水素ガスが供給されて作動する水素エンジンと、を含んで構成したものである。

【0013】本明細書中において、脂環式炭化水素を含む燃料は、シクロ環を有し、かつ脱水素反応により水素を発生し得る炭化水素を含む燃料であり、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘ

キサン、1, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等の単環式化合物、デカリン、メチルデカリン、テトラリン等の二環式化合物、テトラデカヒドロアントラセン等の三環式化合物、等が含まれる。特に、メチルデカリン、デカリン、テトラリンを含む燃料が好ましく、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料がより好ましい。

【0014】脂環式炭化水素から生成される環状不飽和物は、脂環式炭化水素を脱水素反応して水素を放出した後の反応生成物であり、例えば、デカリン、またはシクロヘキサンの場合には、水素と共に主として生成される、ナフタレン（若しくはテトラリン）、またはベンゼンが各々相当する。

【0015】前記脂環式炭化水素を脱水素反応させると、水素ガスと共に、水素の放出により不飽和結合を持つ環状不飽和物が反応生成物として生成される。例えば、デカリンからなる燃料またはデカリンを主成分とする燃料を用いた場合には、デカリンの脱水素反応により、水素ガスと共に環状不飽和物としてナフタレンが生成される。そして、該環状不飽和物であるナフタレンを水素添加により水素化反応させたときには、ナフタレンの水素化物であるデカリンおよび／またはテトラリンが生成（再生）される。

【0016】本発明においては、脂環式炭化水素を含む燃料が反応タンク内に触媒上で液膜状態となるように供給され、水素エンジンの発熱により加熱された触媒上で脱水素されて水素ガスと環状不飽和物を発生した後、分離手段で高純度の水素ガスとして分離される。分離された水素ガスはその水素エンジンに供給される。

【0017】このとき、脱水素を行なう触媒は水素エンジン自体の発熱で得た高熱を熱伝達して加熱されるので、別途触媒を高温に加熱するための手段が不要であり、システム全体の熱効率およびエネルギー資源のトータル効率を高めることができる。また、燃料は、触媒上に液膜状態となるように供給されるので、反応転化率が高められ、脱水素反応による水素ガスを効率良く生成することができる。

【0018】水素エンジンと脱水素反応を担う触媒との間には、内部を循環する冷却水によって放熱する熱量を調節する冷却水循環系を備え、放熱される熱量を調節して前記触媒を加熱する発熱体を設けることができる。触媒が加熱されるように、発熱体を触媒の近隣に若しくは触媒に当接させて配置することにより、無駄な廃熱を抑えて脱水素反応を行なう側とは逆側の触媒面に均一に熱を付与することができると共に、冷却水を必要に応じて循環させることによって、高温にまで発熱する水素エンジンの熱量を所望の温度を超えないように制御することができる。

【0019】水素ガスを分離する分離手段には、脂環式炭化水素を含む燃料を貯留し、かつ貯留された燃料中

に、前記燃料の脱水素反応によって生じた水素ガス及び脱水素生成物が供給されると共に、前記水素ガスを排出する排出口を備えた貯留分離タンクを用いることができる。

【0020】この貯留分離タンクは、脂環式炭化水素を含む燃料と環状不飽和物とを共に貯留でき、かつ発生する水素ガスをも分離排出できるので、従来のように、水素生成用の燃料を貯留するタンクと反応生成された環状不飽和物を貯留するタンクの両方を必要とせず、またこれらタンクと別に水素ガスを分離する分離手段を併設する必要もなく、単一のタンクに統括することができる。

【0021】即ち、貯留分離タンクには脂環式炭化水素を含む燃料が貯留され、そこから外部に供給され脱水素反応を経た後、再び該貯留分離タンクの燃料中に生成された水素ガス及び環状不飽和物が供給されると、環状不飽和物は燃料中への供給過程で冷却、溶解されながら貯留分離タンクの底部（下方）に沈降、貯留され、水素ガスは燃料に溶解されずに（場合により、水素ガス分離手段を介在させて）排出口から高純度に排出される。この水素ガスは水素エンジンで利用される。

【0022】この貯留分離タンクには、脱水素生成物の拡散を抑え、かつ水素ガスを透過する分離膜を内部に設けることができる。分離膜を設けることにより、脱水素生成物が炭化水素系燃料中に拡がるのを抑制し、水素生成のために供給される炭化水素系燃料中における含有率を低く抑えることができる。水素生成のために供給される炭化水素系燃料に脱水素生成物が含まれると、相対的に脱水素反応に寄与し水素を放出する化合物（例えばデカリン）の含有比が低下して水素生成効率が低下してしまうが、分離膜を設けることによって、区画された一方の側に燃料を貯留すると同時に他方の側において脱水素生成物を供給することができ、単一のタンク内で炭化水素系燃料と分けつつ脱水素生成物を貯留することができる。分離膜による区画により、少なくとも脱水素生成物を高濃度に含む側から他方の側への脱水素生成物の濃度分布の拡がりを抑え得る程度に仕切ることができる。

【0023】分離膜は、貯留分離タンクの内部に略水平に設けることができ、分離膜で区画された該分離膜の下方に脱水素生成物を貯留することができる。分離膜を略水平に設けることにより、タンク内部は上下に区画されるので、水素ガスと脱水素生成物の炭化水素系燃料に対する溶解性、比重の違いを利用して、水素ガスを高純度に排出できると同時に、タンク下方において脱水素生成物を貯留することができる。また、常に水平に存在する、燃料の液面や、脱水素生成物含量の少ない炭化水素系燃料の上層部から脱水素生成物含量が多くなる下層部への濃度分布とも対応する点でも有用である。

【0024】前記分離膜は移動可能に設けると効果的である。タンク内に分離膜を移動可能に設ければ、例えば、生成された脱水素生成物の量が少ない場合には、こ

の脱水素生成物が貯留される他方の側のタンク内容積を小さくすることで、炭化水素系燃料を貯留する一方の側を大きくして多量の燃料を貯留することができ、徐々に水素ガスの生成に伴って炭化水素系燃料が減少し、逆に脱水素生成物の量が多くなると共に前記一方の側のタンク内容積を大きくし、多量の脱水素生成物を貯留できる等が可能となる。そのため、炭化水素系燃料と脱水素生成物の物理的な相対量に応じた分離膜の移動により、タンクの有効利用が図れ、狭い設置場所への設置や装置全体の軽量化を達成することができる。

【0025】本発明の水素エンジンシステムに上記の貯留分離タンクを設けない場合には、内部を区画する移動可能な分離膜を備え、分離膜により区画された一方の室に脂環式炭化水素を含む燃料を貯留し、かつ他方の室に前記燃料の脱水素反応により生じかつ水素ガスが除去された脱水素生成物（脂環式炭化水素を含む燃料を含んでいてもよい）を貯留する貯留タンクを更に設けることができる。

【0026】この場合、上記の貯留分離タンクを用いた場合のように、脂環式炭化水素を含む燃料を貯留するタンクと脱水素生成物を貯留するタンクの両方を必要とせず、単一のタンクに統括することができる。これにより、車両などの限られた場所でも設置が可能となり、軽量化も図れる。また、水素ガスが除去された脱水素生成物が貯留されるので、水素ガスを排出する排出口を設ける必要がない。

【0027】また、上記の分離手段には、水素ガス分離手段を設けることもでき、燃料の脱水素反応によって生じた水素ガス及び脱水素生成物が供給されると、前記水素ガス分離手段によって水素ガスを分離して排出するようにしてもよい。

【0028】本発明の水素エンジンシステムには、触媒及び触媒を加熱する加熱器を備えると共に、脱水素生成物及び水素ガスが供給され、脱水素生成物を加熱された触媒上で水素化反応させる再生タンクを更に設けることができる。再生タンク内で、脱水素生成物を水素添加によって水素化反応させて再生したときには、脱水素生成物の水素化物である脂環式炭化水素に再生される。

【0029】本発明における再生には、例えば、ナフタレンまたはベンゼンからそれぞれデカリンまたはシクロヘキサンを再生することのほか、二環式若しくは三環式の化合物の場合には、水素化が未完の化合物を再生することも含む。即ち、例えばナフタレンを再生する場合、デカリンを再生することのほか、テトラリンを再生すること、デカリンと共にテトラリンを再生することをも含む。

【0030】本発明の水素エンジンシステムは、システム内のエネルギー効率に優れており、廃熱の利用により脂環式炭化水素の脱水素を迅速、高効率に行なわせて水素密度の高い水素ガスを良好に水素エンジンに供給する

ことが可能であると共に、脂環式炭化水素／環状不飽和物の循環系によりクリーンでエネルギー資源の利用効率の高いシステムを構築することができる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の水素エンジンシステムの実施形態を説明する。尚、下記の実施形態において、炭化水素系燃料として、デカリンを主成分とする燃料（以下、単に「デカリン」という。）を用いた場合を中心に説明する。但し、本発明においてはこれら実施形態に制限されるものではない。

【0032】（第1実施形態）本発明の水素エンジンシステムの第1実施形態を図1を参照して説明する。本実施形態は、水素ガスを燃料とする自動車に本発明の第1実施形態の水素エンジンシステムを搭載し、デカリンを高温触媒の存在下で反応させると、ナフタレンと水素ガスを生成するデカリン／ナフタレン反応を利用して、水素ガス分子を吸着貯蔵するのではなく、化学結合で原料中に貯蔵するものである。また、本実施形態は、単一の貯留分離タンクを用いてデカリン及び生成ナフタレンを貯留すると共に、水素ガスを分離可能としたものである。

【0033】図1に示すように、本実施形態は、デカリン12を貯留し、かつ貯留されたデカリンにデカリンの脱水素反応により生じた水素ガス及びナフタレンが供給されると共に、排出口から水素ガスを排出する貯留分離タンク11と、貯留分離タンク11から供給されたデカリンを加熱された触媒上で脱水素反応させる反応タンク15と、貯留分離タンク11で分離された水素ガスが供給されて作動する水素エンジン30と、を備えている。

【0034】反応タンク15は、触媒20を備えており、触媒20は発熱体21を介在して水素エンジン30の廃熱で加熱されるようになっている。反応タンク15の上部には、デカリンを供給するための供給装置22が設けられており、触媒20の近傍には、触媒表面の温度を検出する第1の温度センサ23が取り付けられている。

【0035】供給装置22は、貯留分離タンク11と連通する供給ポンプP1を備えた供給配管16の一端で接続されており、デカリンが触媒20上で液膜状態となるようにデカリンを噴射または添加等によって供給する。例えば、噴霧、シャワー状等に供給可能なものが使用できる。供給装置は複数設けられてもよく、この場合は、供給配管16の一端が複数に分岐され、各分岐端に供給装置を取り付けることができる。

【0036】上記の液膜状態では、過熱（デカリンの沸点を越える温度での加熱）・液膜状態での脱水素反応のとき水素ガス生成量は最大になる。これは、デカリンの蒸発速度が、基質液量（デカリンの液量）が少ない程小さくなり、蒸発速度が小さくかつ高温の状態で脱水素反応させることにより転化率が向上するからである。すな

わち、蒸発速度は液量・伝熱面積・加熱源と沸点との温度差の各々に比例するので、液体デカリンの量が少なければ蒸発速度が小さくなる。液体デカリンは、加熱触媒上（例えば、200～350℃）でも液膜状態で存在するので、触媒活性サイトは液相からのデカリンの速やかな吸着により十分に高い被覆度で常時補填される。すなわち、触媒表面上で液膜状態で脱水素反応させることにより、触媒表面上で気体で反応させるよりも優れた反応性が得られる。

【0037】水素エンジン30の放熱する側には、水素エンジン自体が発熱すると加熱される発熱体21が配置されており、発熱体21には、その内部に冷却水を循環させて熱を除去し、触媒と対向する側の表面温度（熱量）を調節する冷却水循環系26が設けられている。発熱体21は、水素エンジン30の放熱を受け得る位置であって、触媒20の脱水素反応を起こさない側の表面に対向配置されている。冷却水循環系26は、温度センサ23からの信号を受けて、所望の温度以上であるときには冷却水を循環する温度制御装置24が設けられている。

【0038】発熱体21は、熱伝達性に優れ、内部に冷却水を循環させて放熱する熱量を調節可能に構成される。例えば、金属製の中空体に冷却水を流す冷却管を内装したもの等が使用できる。

【0039】また、水素エンジン30には、水素ガスを供給するためのバルブV1を備えた供給配管17の一端が接続されており、この供給配管17によって貯留分離タンク11と連通されている。供給配管17には、水素エンジンが発熱する前は反応タンクでの脱水素反応は行なえないため、水素エンジンの起動、起動初期に供給する水素ガスを貯蔵するための水素貯蔵タンクを設けることができる。この水素貯蔵タンクに貯蔵された水素ガスは、後述の再生タンク（再生装置）においてナフタレンの水素化反応に利用することもできる。

【0040】水素エンジン30が起動により発熱すると、この熱で触媒温度が所望の温度を超過しないように制御されながら触媒が加熱され、温度センサ23で所定の温度に達したことを認識した後、この加熱触媒上にデカリンが液膜状態で供給されると脱水素化して水素ガス及び気相ナフタレン（水素リッチガス）が生成される。

【0041】触媒20の脱水素反応を起こす側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成できる。前記触媒としては、Pt、Pt-Ir、Pt-Re、Pt-W等の貴金属系の金属を用いた炭素担持Pt触媒、炭素担持Pt-Ir複合金属触媒、炭素担持Pt-Re複合金属触媒、炭素担持Pt-W複合金属触媒、又はニッケル系金属を使用した触媒等が使用できる。

【0042】反応タンク15の壁面には、ポンプP2及び逆止弁25を備えた導入管14の一端が接続されており、生成された水素ガス及び気相ナフタレンを貯留分離

タンク 11 に供給できるようになっている。

【0043】貯留分離タンク 11 は、内部に密閉してデカリン 12 を貯留可能に構成され、貯留分離タンク 11 の上部壁面には、デカリン 12 を供給するためのバルブ V2 を備えた燃料供給口 18 が設けられており、水素エンジンに水素を供給するための供給配管 17 の他端が排出口において接続されている。デカリン 12 は、貯留分離タンク 11 の上方に空隙を有する範囲で、バルブ V2 を介して燃料供給口 18 から供給できるようになっており、反応タンク 15 で生成された水素ガスは分離されて供給配管 17 から水素エンジン 30 に供給できるようになっている。また、貯留分離タンク 11 の底部には、貯留されたナフタレン 12' を排出するためのバルブ V3 を備えた排出管 19 が設けられている。

【0044】貯留分離タンク 11 の底面側の側壁には、反応タンク 15 と繋がる導入管 14 がデカリン 12 中にその他端が位置するように設けられ、反応タンク 15 と連通されている。液中となる導入管 14 の他端からは、反応タンク 15 で生成された水素ガス及び気相ナフタレンの混合ガス（水素リッチガス；蒸発して残存する残存デカリンを含んでもよい）を液中において供給可能ようになっている。

【0045】分離膜 13 は、貯留分離タンク 11 の内部にデカリン 12 の液面と略水平に備えられ、浮上する水素ガス 27 を透過し、ナフタレン 12' のデカリン内での拡散を抑えて分離膜 13 の下方に貯留することができる。貯留分離タンク 11 の内部において、水平面と略平行に配置された分離膜 13 は、ナフタレン含量の少ないデカリンの上層部からナフタレン含量の多い下層部に移る濃度分布とも略平行に位置し、分離膜 13 の下方で供給される水素ガスは分離膜の膜面を一様に通過できる。特に、デカリン中の導入管 14 の出口周辺でナフタレン量が不均一になると局部的に粘度上昇等を来すことがあるため、水素ガスの液中での移動速度を損なわないようにすることが望ましい。

【0046】分離膜 13 は、その膜面の法線方向と略平行に移動可能に構成することができる。貯留分離タンク 11 に対する分離膜 13 の位置関係としては、ナフタレンの濃度分布の拡がりを抑えるため、貯留分離タンク内は、ナフタレンの供給量が少ない段階ではナフタレン供給側の容積を小さくしておき、ナフタレン量に応じてナフタレン供給側の容積を拡大し得る位置に配置されていればよい。

【0047】分離膜の移動は、貯留分離タンク内部の区画された領域の容積を可逆的に変えることができることが望ましく、貯留分離タンクに対して平行移動させることができる。図 1 に示すように、略水平に備えた分離膜 3 をその膜面の法線方向（上下方向）A に平行移動させてもよく、二つに区画された領域（室）の容積をナフタレンや水素の生成の程度に合わせて任意に変えることが

できる。

【0048】分離膜は、水素ガスを透過できると共に、デカリン中でのナフタレンの拡散を抑制し、かつデカリンに対して安定なものであれば、特に制限はなく公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、ナフタレン透過性の低いもの、ナフタレンを除いては透過性のもの、水素ガスを除き物質非透過性のもののいずれであってもよい。また、強固な板状のものであってもよいし、伸縮可能な軟性、弾性を有するものであってもよい。また、一つの貯留分離タンク内に複数の分離膜を設けることもできる。

【0049】具体的な例として、メッシュ状のフィルタ膜や、ナフタレンを高濃度を含む側から水素ガスが透過するときに開弁され、かつ逆側から圧がかかった場合に閉弁される多数の逆止弁が格子状又はランダムに配列された逆止弁膜などが挙げられ、材質は樹脂材、シリコン材、ゴム材、金属材など適宜選択することができる。

【0050】分離膜 13 の膜面の上方には、ナフタレン含有比の低いデカリン 12 を、デカリンの脱水素反応を担う反応タンク 15 へ供給するための供給配管 16 の一端が取り付けられている。この一端は、分離膜 13 の膜面近傍から上方に位置することにより、ナフタレン含量比の低いデカリンを供給することができる。供給配管 16 は供給ポンプ P1 を備え、供給配管 16 を介して貯留分離タンク 11 と反応タンク 15 とは連通している。

【0051】貯留分離タンク 11 は、水素エンジン 30 と連通する供給配管 17、反応タンク 15 と連通する導入管 14、供給装置 22 と繋がる供給配管 16 にそれぞれ図示しない連結器（ジョイント）を備えて、連結器において着脱可能に構成することができる。例えば、簡易にはめ込み、取り外しができる交換タンク（カートリッジタンク）の形態に構成できる。

【0052】貯留分離タンク 11 を着脱可能に構成することにより、デカリンから水素ガスを所定量生成した後、貯留分離タンク自体を交換あるいは一旦取外してナフタレンを再生することにより、貯留された生成ナフタレンを回収あるいは除去でき、例えば車載するなど特定場所に定置しない場合でも簡易かつ継続的な水素の供給が可能となる。

【0053】また、貯留分離タンク 11 を着脱可能に構成せず、あるいは着脱可能に構成すると共に、貯留分離タンク 11 のナフタレンが高濃度に貯留された分離膜 13 の下方の部分のみを着脱可能に構成してもよい。この場合、ナフタレンが貯留された部分は、貯留分離タンクに収納可能なカートリッジ式に構成することもでき、また、この部分が貯留分離タンクの一部を構成するように設けることもできる。即ち、分離膜 13 の下部をはめ込み、取り外しが可能な態様、例えば交換タンク（カートリッジタンク）として構成することができる。この場合、ナフタレンを高濃度を含む部分（交換タンク）を、

デカリンで満たされたもの（交換タンク）に取り替えることにより燃料電池等への水素ガスの供給を継続することが可能となる。

【0054】本実施形態では、図2に示すように、ナフタレンを水素化してデカリン及び／又はテトラリンを再生する再生タンク41を更に設けることができる。即ち、この再生タンク41は、ナフタレンと水素ガスとを加熱触媒を用いて水素化反応させてデカリンまたはテトラリンを生成させるものであり、貯留分離タンク11と接続して車両内に搭載することができる。

【0055】再生タンク41は、バルブV4及びポンプP3を備えた供給配管47を介して貯留分離タンク11の底面側で、またバルブV5及びポンプP4を備えた供給配管46を介して貯留分離タンク11の上面側で、それぞれ連通されている。これにより、貯留分離タンク11内のナフタレンは供給配管47を挿通して再生タンクに供給できるようになっており、再生されたデカリン及びテトラリンは供給配管46を介して貯留分離タンク11に供給される。

【0056】再生タンク41の底面側には、触媒44及び触媒44を加熱するヒータ45で構成され、かつ発熱及び吸熱を起こさせる触媒反応器が設けられている。触媒44の水素化反応を行なう側は、多孔性炭素担体に触媒金属微粒子を担持して構成されている。触媒としては、上記で説明した炭素担持Pt触媒、炭素担持Pt-Ir複合金属触媒、炭素担持Pt-Re複合金属触媒、炭素担持Pt-W複合金属触媒、又はニッケル系金属を使用した触媒等を使用することができる。触媒44の近傍には、触媒表面の温度を検出する温度センサ43が取り付けられている。

【0057】また、再生タンク41には、ガソリンスタンド等の車両外部に設けられた水素ボンベや水の電気分解装置等の設備から水素ガスを供給するための水素ガス供給管42が取り付けられている。水の電気分解により生成した水素ガスなどを供給するにすれば、クリーンなシステムを構築することができる。

【0058】本実施形態では、貯留分離タンク11に供給配管18を介してデカリン12が供給されると、デカリン12は、供給配管16を挿通して反応タンク15に送られる。乾燥した触媒上にデカリンが徐々に供給され、触媒表面が徐々に湿潤して行き、デカリンが液膜状態で供給されると、水素圧、即ち水素発生量が最大値に近づく。

【0059】このとき、触媒20の表面の所定温度としては、200～500℃、好ましくは200～350℃、更に好ましくは280℃に制御される。この理由は、所定温度を200℃未満にすると、目的とする脱水素反応が高い反応速度、換言すれば十分な燃料電池出力を得られず、500℃を越えると実用的でなく、また350℃を越えるとカーボンデポジットが生じる可能性を

持つからである。

【0060】このようにして生成されたナフタレンを含む水素リッチガスは、ポンプP2により逆止弁25を介して導入管14を挿通して貯留分離タンク11のデカリン12中に供給される。貯留分離タンク11では、水素ガス27はデカリン12中を浮上する一方、気相で存在していたナフタレン及び残存デカリンはデカリン12中へ供給される過程で冷却され、残存デカリンは凝縮して液化し、ナフタレンは凝析して沈降する。これにより、水素ガスは分離膜13によりナフタレン及び残存デカリンと分離され、更にタンク上部の空隙において、水素ガス27は高純度に分離される。分離された水素ガスは水素エンジン30に供給される。

【0061】尚、貯留分離タンク11内の水素ガスを加圧または高圧状態にしたり、水素エンジン方向への圧力を低圧（例えば負圧）にすることで水素排出効率を向上させることができる。

【0062】また、デカリンとテトラリンとの混合燃料を用いることにより、デカリンの脱水素反応の前にテトラリンが脱水素反応するので、速やかに水素ガスを発生させることができる。更に、貯留分離タンク内あるいは貯留分離タンクとは別のタンク内に、デカリンと分離してテトラリンを貯留し、このテトラリンを加熱された触媒上でデカリンの脱水素反応前に脱水素反応させることにより、燃料の脱水素反応前に燃料の脱水素反応より速やかに多量の水素ガスを発生させることができる。このため、車両に本発明の水素エンジンシステムを搭載し、始動時にテトラリンを脱水素反応させることにより始動性を高めることができると共に、加速時にテトラリンを脱水素反応させることで加速応答性をも高めることができる。

【0063】尚、生成ナフタレンからのデカリンの再生は航空燃料として公知の安定した技術を使用することができる。これにより、安全で環境に優しく、高純度の水素ガスを発生させることができる。

【0064】一方、車両を停止させる場合には、供給ポンプP1を停止して供給装置22からのデカリン供給を停止すると水素ガスの生成は停止する。尚、デカリン供給を停止した後も少量の水素ガスが発生するので、水素エンジンと貯留分離タンクとを連通する供給配管17に予備水素貯蔵タンクを設けて、発生した水素ガスを貯留分離タンク11に通してから貯蔵するようにすることができる。

【0065】また、再生タンクでは、ヒータ45のオン／オフにより、触媒44の温度が所定温度になるように制御される。この所定温度は、150～200℃の間の温度、好ましくは150℃近傍の温度を採用することができる。バルブV4を開いてポンプP3を駆動し、供給配管47を介してナフタレンと未反応デカリンとの混合液を再生タンク41に供給する。また、これと同時に、

10

20

30

40

50

ガソリンスタンド等に設けられている水素ポンペまたは水の電気分解装置から得られる水素ガスを再生タンクに供給し、所定温度に制御された触媒 4 4 上でナフタレン水素化反応を行ってデカリンを再生し、バルブ V 5 を開いてポンプ P 4 を駆動し、供給配管 4 6 を挿通して再生デカリンを貯留分離タンク 1 1 に回収する。このとき、再生タンク 4 1 内の水素ガスは、加圧または高圧にするのが好ましい。

【0066】また、反応タンクには、水素ガス生成量を所定値通りに制御する点で、脱水素反応により生じた水素ガス量を検出する水素ガス量検出器と、水素ガス量検出器で検出された水素ガス量が所定値以上となるように触媒上の炭化水素系燃料の量を制御する制御手段とを設けることもできる。

【0067】尚、簡易かつ速やかにナフタレンの水素化を行う場合には、水素ガスを加圧せずに、触媒温度を上記より低温にしてテトラリンを生成させ、それを貯留分離タンクに供給するようにしてもよい。

【0068】上記では、再生タンク 4 1 を車両に搭載する例について説明したが、再生タンクをガソリンスタンド等に設置し、ガソリンスタンド等で水を電気分解して得られる水素を供給してデカリンを再生するようにしてもよい。

【0069】（第 2 実施形態）本発明の水素エンジンシステムの第 2 実施形態を図 3 を参照して説明する。本実施形態は、水素ガスの分離後、単一の貯留タンクを用いてデカリンとデカリンで溶解された生成ナフタレンを共に貯留するようにしたものである。尚、燃料は第 1 実施形態で使用した燃料を用いることができ、第 1 実施形態と同様の構成要素には同一の参照符号を付してその詳細な説明を省略する。

【0070】図 3 に示すように、反応タンク 1 5 は触媒 2 0 を備え、触媒 2 0 が水素エンジン 3 0 の放熱で熱せられた発熱体 2 1 を介在して加熱されるようになっており、上部にはデカリンを供給するための供給装置 2 2 が設けられている。反応タンク 1 5 の壁面には、導入管 5 7 の一端が接続され、分離タンク 5 5 と連通されている。

【0071】分離タンク 5 5 は、外部から空冷、水冷等により冷却可能に構成されると共に、貯留タンク 5 1 の左室に連通する供給配管 5 0 の他端で接続された供給装置 5 4 を備え、反応タンク 1 5 から導入管 5 7 を介して供給される水素リッチガスにデカリンを噴霧等して供給できるようになっている。

【0072】分離タンク 5 5 には、水素エンジン 3 0 と連通する水素貯蔵タンク 5 9 を備えた供給配管 5 8 の一端が接続されており、この供給配管 5 8 を介して水素エンジンに水素ガスが供給される。水素貯蔵タンク 5 9 は、分離された水素ガスを貯蔵することができると共に、水素エンジンの起動時や起動初期など、水素エンジ

ンによる触媒の加熱温度が脱水素反応可能な所定温度に達しない間は、水素貯蔵タンク 5 9 に貯蔵された水素ガスを用水素エンジンに供給することができる。

【0073】また、分離タンク 5 5 の底部には、配管 5 6 の一端が接続され、貯留タンク 5 1 の一方の貯留室（図面の分離膜 5 3 の右室）と連通している。

【0074】貯留タンク 5 1 は、図 3 に示すように、膜面の法線方向が貯留タンク 5 1 の上部若しくは下部の壁面と略平行となるように、ナフタレン非透過性の移動可能な分離膜 5 3 を備えて構成され、分離膜 5 3 により内部が二つに区画されている。分離膜 5 3 は、その膜面の法線方向と略平行（図面の左右方向 B）に移動可能に構成されている。

【0075】区画された一方の貯留室（図面の分離膜 5 3 の左室）には、デカリン 5 2 を供給するためのバルブ V 2 を備えた燃料供給口 1 8 が設けられ、密閉してデカリンを貯留可能に構成されている。他方の貯留室（図面の分離膜 5 3 の右室）には、ナフタレン・デカリン混合液 5 2' が貯留される。貯留タンク 5 1 の右室には、貯留されたナフタレン・デカリン混合液 5 2' を排出するためのバルブ V 3 を備えた排出管 1 9 が設けられている。

【0076】分離膜 5 3 は、一方の室から他方の室へのナフタレンの移動を抑え、かつデカリンに対して安定なものであれば、特に制限はなく公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、物質非透過性のもの、ナフタレン透過性の低いもの、ナフタレンを除いては透過性のもの等を用いることができる。また、強固な板状のものであってもよいし、伸縮可能な軟性、弾性を有するものであってもよい。また、一つの貯留タンク内に複数の分離膜を設けることもできる。

【0077】具体的な例として、仕切り板や、ナフタレン濃度が低い側から圧がかかったときに開弁し、ナフタレンを高濃度に含む側から圧がかかったときに閉弁される多数の逆止弁が格子状又はランダムに配列された逆止弁膜などが挙げられ、材質は既述の通りである。

【0078】また、貯留タンク 5 1 の左室の壁面には、水素生成（脱水素反応）に用いるデカリン（DE¹）を反応タンク 1 5 へ供給するための供給配管 1 6 と、反応タンク 1 5 で生成したナフタレン等の有機物を分離、流動化させるためのデカリン（DE²）を分離タンク 5 5 に供給するための供給配管 5 0 とが設けられている。供給配管 1 6 及び供給配管 5 0 に供給される量の割合（%；DE¹量/DE²量）は、例えば 90/10 とすればよい。

【0079】貯留タンク 5 1 からデカリン 5 2 が供給配管 1 6 を挿通して反応タンク 1 5 に供給されると、反応タンク 1 5 で発生した水素リッチガス（蒸発した残存デカリンを含んでもよい。）は生成ナフタレンを含んだ状態で分離タンク 5 5 に供給される。このとき、触媒 2 0 は水素エンジンからの放熱で加熱されている。

(9)

特開2003-343360

15

【0080】分離タンク55に供給された水素リッチガスは、供給装置54から噴出されるデカリンと接触し、冷却されると共にガス中のナフタレン及び残存デカリンは供給されたデカリンに溶解されて水素ガスと分離される。分離された高純度の水素ガスは、導入管57を通じて水素エンジン30に供給される。溶解されたナフタレンはナフタレン・デカリン混合液として貯留タンク51の右室で貯留される。

【0081】分離膜53は、ナフタレン・デカリン混合液の量が増えるにしたがって右室の容積が拡大する方向（図中の左方）に移動する。そして、所定の量に達すると、バルブV3を開閉して排出口19からナフタレン・デカリン混合液が排出、回収され、これに伴い分離膜53は左室の容積が拡大する方向（図中の右方）に移動し、燃料供給口18からデカリンが供給される。このサイクルを繰り返すことにより、高純度の水素ガスを継続的に水素利用装置に供給することができる。

【0082】本実施形態では、分離タンクに水素ガス分離手段を備えることもでき、燃料の脱水素反応によって生じた水素ガス及び脱水素生成物が供給されると、前記水素ガス分離手段によって水素ガスは分離して排出される。これにより、より高純度の水素ガスを水素エンジンに供給することができる。

【0083】上述した実施形態では、水素生成用の燃料としてデカリンを用いた例を中心に説明したが、既述のデカリン以外の炭化水素系燃料を用いた場合においても

16

同様である。また、水素利用装置についても、特に車載燃料電池を例に説明したが、本発明は車載燃料電池以外の水素利用装置に適用することもできる。

【0084】

【発明の効果】本発明によれば、水素エンジンからの廃熱の利用によるシステム全体のエネルギー効率の向上が図れ、かつ脱水素反応を迅速に行なわせて高純度の水素ガスを効率良く供給することできると共に、軽量で小型の水素エンジンシステムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態を示す概略構成図である。

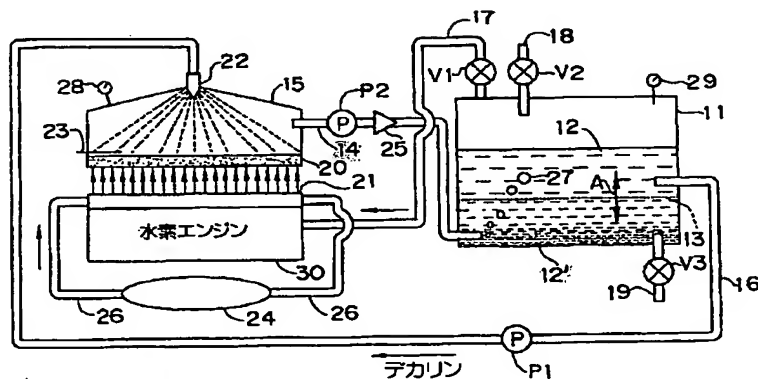
【図2】第1実施形態に再生タンクを設けた一例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の第2実施形態を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- 11…貯留分離タンク
- 51…貯留タンク
- 12, 52…炭化水素系燃料（デカリン）
- 12', 52'…脱水素生成物（ナフタレン）
- 13, 53…分離膜
- 15…反応タンク
- 30…水素エンジン
- 41…再生タンク
- 55…分離タンク

【図1】



- 11 貯留分離タンク
- 12 炭化水素系燃料(デカリン)
- 12' 脱水素生成物(ナフタレン)
- 13 分離膜
- 15 反応タンク
- 30 水素エンジン

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-343360

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

F02M 21/02

C01B 3/26

F02D 19/02

(21)Application number : 2002-157814 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

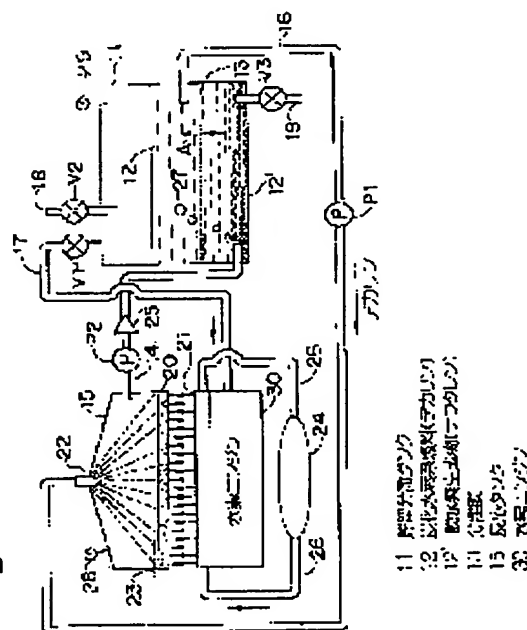
(22)Date of filing : 30.05.2002 (72)Inventor : HAYASHI TAKAHIRO

(54) HYDROGEN ENGINE SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lightweight, small hydrogen engine system wherein the energy efficiency of the entire system is enhanced through the use of waste heat coming from a hydrogen engine, while making a dehydrogenation reaction occur quickly enough so that hydrogen gas of high purity can be supplied efficiently.

SOLUTION: A hydrogen gas generation apparatus makes a dehydrogenation reaction by supplying decalin 12 to a reaction tank 15 so that it forms a liquid film on a catalyst heated by heat released from the hydrogen engine 30, with the generated hydrogen gas being subsequently separated and discharged.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the hydrogen fueled engine system equipped with the hydrogen fueled engine which the hydrogen gas produced by the dehydrogenation of the fuel containing alicyclic hydrocarbon is supplied, and operates. The reaction means which carries out dehydrogenation on said catalyst which had the fuel which is equipped with the catalyst arranged possible [heating] by the heat dissipation from said hydrogen fueled engine, and contains the supplied alicyclic hydrocarbon heated, The hydrogen fueled engine system equipped with a supply means to supply said fuel to a reaction means so that it may be in a liquid membrane condition on a catalyst, and a separation means to separate and discharge the hydrogen gas produced by the dehydrogenation of said fuel.

[Claim 2] The hydrogen fueled engine system according to claim 1 which prepared the heating element which is equipped with the cooling water circulatory system which adjusts the heating value which radiates heat with the cooling water which circulates through the interior, adjusts the heating value which radiates heat, and heats said catalyst.

[Claim 3] The hydrogen fueled engine system according to claim 1 or 2 which is the reservoir liberating tank equipped with the exhaust port which discharges said hydrogen gas while storing the fuel with which said separation means contains alicyclic hydrocarbon and supplying the hydrogen gas and the dehydrogenation product which were produced by the dehydrogenation of said fuel into the stored fuel.

[Claim 4] The hydrogen fueled engine system according to claim 3 which equipped the interior with the demarcation membrane to which said reservoir liberating tank suppresses diffusion of a dehydrogenation product, and penetrates hydrogen gas.

[Claim 5] The hydrogen fueled engine system according to claim 4 which stored the dehydrogenation product under this demarcation membrane from which said demarcation membrane was prepared in the interior at the abbreviation horizontal, and was divided by said demarcation membrane.

[Claim 6] The hydrogen fueled engine system according to claim 4 or 5 by which said demarcation membrane is prepared movable.

[Claim 7] The hydrogen fueled engine system according to claim 1 or 2 which contains further the reservoir tank which stores the dehydrogenation product from which it had the movable demarcation membrane which divides the interior, and while was divided by this demarcation membrane, and the fuel which contains alicyclic hydrocarbon in ** was stored, it was generated by the dehydrogenation of said fuel in ** of another side, and hydrogen gas was removed.

[Claim 8] A hydrogen fueled engine system given in any 1 term of claims 1-7 which contain further the playback tank which carries out a hydrogenation reaction on the catalyst which a dehydrogenation product and hydrogen gas were supplied [catalyst] and had the dehydrogenation product heated while having the heater which heats a catalyst and a catalyst.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hydrogen fueled engine system, and relates to the hydrogen fueled engine system which supplies the hydrogen gas generated within the car to the hydrogen fueled engine especially carried in the car.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the hydrogen fueled engine vehicle in which the hydrogen fueled engine was carried carries the original fuel for generating hydrogen or hydrogen as fuel sources for obtaining the driving force of a car. the hydrogen fueled engine vehicle in which hydrogen is carried -- hydrogen gas -- compressing -- high pressure -- or hydrogen is carried with the bomb with which it was liquefied and filled up or the hydrogen storing metal alloy which carries out occlusion of the hydrogen, or the hydrogen adsorption ingredient. On the other hand, by the hydrogen fueled engine vehicle carrying a original fuel, hydrocarbons, such as a methanol as a original fuel and a gasoline, and the hydrogen generation equipment which carries out steam reforming of this original fuel, and generates hydrogen-rich gas are carried.

[0003] However, when it carries hydrogen in a car and being carried in the condition of having compressed into the high pressure tank, since wall thickness cannot earn content volume thickly comparatively [large], a high pressure tank has few hydrogen fills. In order for liquefaction to take great energy, it is not desirable in respect of synthetic energy efficiency, except that there is an evaporation loss, when it carries as liquid hydrogen. Moreover, a hydrogen storing metal alloy and the hydrogen adsorption ingredient of the hydrogen storage consistency needed for a hydrogen fueled engine vehicle are inadequate, and it is very difficult to control the occlusion of hydrogen, adsorption, etc. Furthermore, it is necessary to liquefy or, and high-pressure-izing and although occlusion is carried out, it is necessary for hydrogen to fix a facility separately.

[0004] On the other hand, the hydrogen fueled engine vehicle carrying a original fuel has the advantage that the distance it can run by one refueling is long, as compared with the hydrogen fueled engine vehicle in which hydrogen is carried, and the original fuel of a hydrocarbon system also has the advantage that the handling of transportation etc. is easy as compared with hydrogen gas. Moreover, even if hydrogen burns, it does not have worries about a public nuisance only by combining with oxygen in the air and becoming water. Furthermore, since several times as much heat as a gasoline is emitted per unit quantity when burning hydrogen, it is also possible to use the heating value.

[0005] Since vapor pressure almost deals with the decalin (decahydronaphthalene) which is one of the alicyclic hydrocarbon by zero (the boiling point is about 200 degrees C) in ordinary temperature and it is easy to carry out, the possibility of use as a original fuel is expected.

[0006] The method of making it secede from hydrogen is learned from Mitsuteru putting and a decalin under existence of the transition metal complex which contains at least one sort of transition metals chosen from cobalt, a rhodium, iridium, iron, TERUNIUMU, nickel, and platinum in a decalin as the dehydrogenation approach of a decalin (JP,3-9091,B). Moreover, the method of manufacturing hydrogen from a decalin by carrying out an optical exposure to a decalin under existence of the rhodium complex of an organic phosphorous compound or existence with an organic phosphorous compound and a rhodium compound is learned (JP,5-18761,B).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it was required that the hydrogen concentration in hydrogen gas should have been high and it tended to apply the hydrogen generation method by the above-mentioned conventional dehydrogenation, since the reaction invert ratio was low, the annular partial saturation object and the unreacted fuel which were produced by dehydrogenation were intermingled and the hydrogen partial pressure was low even if it supplied the hydrogen fueled engine, especially the hydrogen gas supplied to a hydrogen fueled engine had the problem that high performance was not obtained.

[0008] On the other hand, in the JP,2001-110437,A official report, the system to which it is supposed that the hydrogen of a high grade can be manufactured and supplied according to the dehydrogenation of a hydrogenation aromatic compound is indicated. However, moreover the storage tank for annular partial saturation objects besides for original fuels is also indispensable, this system is not enough in respect of a reaction invert ratio, either, and loading to the narrow location in a car is [about / being too large / or weight also has the whole equipment too much, and] actually difficult.

[0009] The hydrogen distribution system for fuel cells which equipped the JP,2001-68138,A official report with the means which carries out liquid recovery of the resultant while discharging a means to store a fuel and the resultant after a dehydrogenation in a common container, the means which carries out the dehydrogenation of the fuel, and hydrogen as a technique of attaining the miniaturization of a system is indicated. Although a certain amount of miniaturization is possible to be sure, the means for separating a resultant is indispensable. Moreover, problems -- high performance is not obtained because it is inadequate too in respect of a reaction invert ratio, and the pure hydrogen needed for actuation of a hydrogen fueled engine is not obtained stably or a hydrogen partial pressure becomes low by mixture of the resultant after a dehydrogenation or an unreacted fuel -- still remained. Furthermore, although especially dehydrogenation of alicyclic hydrocarbon is performed under an elevated temperature (before or after 300 degrees C), only the waste heat of a fuel cell cannot perform dehydrogenation efficiently.

[0010] On the other hand, fuel trash is not sent, while being able to use alicyclic hydrocarbon as a hydrogen storage object which can be stored so much and attaining [alicyclic hydrocarbon] long-distance transit by one refueling in hydrogen, if it recycles by reproducing the annular partial saturation object stored in the car to alicyclic hydrocarbon and the cyclic use of waste water of alicyclic hydrocarbon / the annular partial saturation object can be carried out between cars.

[0011] This invention aims at the thing which accomplished in view of the above, and can aim at improvement in the energy efficiency of the whole system by use of the waste heat from a hydrogen fueled engine, and is made to perform dehydrogenation quickly, and supplies the hydrogen gas of a high grade efficiently and for which a lightweight and small hydrogen fueled engine system is offered while being able to carry out things.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the hydrogen fueled engine system of this invention The reaction means which carries out dehydrogenation on said catalyst which had the fuel which is equipped with the catalyst arranged possible [heating] by the heat dissipation from a hydrogen fueled engine, and contains the supplied alicyclic hydrocarbon heated, It constitutes including a supply means to supply said fuel to said reaction means so that it may be in a liquid membrane condition on a catalyst, a separation means to separate and discharge the hydrogen gas produced by the dehydrogenation of said fuel, and the hydrogen fueled engine that the separated hydrogen gas is supplied and operates.

[0013] The fuel which contains alicyclic hydrocarbon in this specification is a fuel containing the hydrocarbon which has a cyclo ring and may generate hydrogen by dehydrogenation, for example, tricyclic compounds, such as bicyclic compounds, such as monocyclic compounds, such as a cyclohexane, a methylcyclohexane, dimethylcyclohexane, 1 and 3, and a 5-trimethyl cyclohexane, a decalin, a methyl decalin, and a tetralin, and a tetra-deca hydronalium anthracene, etc. are contained. The fuel which contains a methyl decalin, a decalin, and a tetralin especially is desirable, and the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin is more desirable.

[0014] The annular partial saturation object generated from alicyclic hydrocarbon is a resultant of Ushiro who did dehydrogenation of the alicyclic hydrocarbon and emitted hydrogen, for example, in the case of a decalin or a cyclohexane, the naphthalene (or tetralin) mainly generated with hydrogen or benzene corresponds respectively.

[0015] If dehydrogenation of said alicyclic hydrocarbon is carried out, the annular partial saturation object which has an unsaturated bond by emission of hydrogen with hydrogen gas will be generated as a resultant. For example, when the fuel which uses as a principal component the fuel or decalin which consists of a decalin is used, naphthalene is generated by the dehydrogenation of a decalin as an annular partial saturation object with hydrogen gas. And when carrying out the hydrogenation reaction of the naphthalene which is this annular partial saturation object by hydrogenation, the decalin and/or tetralin which are the hydride of naphthalene are generated (playback).

[0016] In this invention, it is supplied so that the fuel containing alicyclic hydrocarbon may be in a liquid membrane condition on a catalyst in a reaction tank, and after carrying out a dehydrogenation on the catalyst heated by generation of heat of a hydrogen fueled engine and generating hydrogen gas and an annular partial saturation object, it is separated by the separation means as hydrogen gas of a high grade. The separated hydrogen gas is supplied to the hydrogen fueled engine.

[0017] Since the catalyst which performs a dehydrogenation heat-transfers the high temperature acquired by generation of heat of the hydrogen fueled engine itself and is heated at this time, the means for heating a catalyst to an elevated temperature separately is unnecessary, and can raise system-wide thermal efficiency and the total effectiveness of an energy resource. Moreover, since a fuel is supplied so that it may be in a liquid membrane condition on a catalyst, a reaction invert ratio is raised and it can generate the hydrogen gas by dehydrogenation efficiently.

[0018] Between a hydrogen fueled engine and the catalyst which bears dehydrogenation, the heating element which is equipped with the cooling water circulatory system which adjusts the heating value which radiates heat with the cooling water which circulates through the interior, adjusts the heating value which radiates heat, and heats said catalyst can be prepared. a catalyst is heated -- as -- a heating element -- the neighborhood of a catalyst -- or with the side which stops useless waste heat and performs dehydrogenation by making a catalyst contact and arranging, while being able to give heat to homogeneity in the catalyst side by the side of reverse, it is controllable by circulating cooling water if needed not to exceed the temperature of a request of the heating value of the hydrogen fueled engine which generates heat even to an elevated temperature.

[0019] While storing the fuel containing alicyclic hydrocarbon and supplying the hydrogen gas and the dehydrogenation product which were produced by the dehydrogenation of said fuel into the stored fuel, the reservoir liberating tank equipped with the exhaust port which discharges said hydrogen gas can be used for a separation means to separate hydrogen gas.

[0020] Since this reservoir liberating tank can carry out the separation discharge also of the hydrogen gas which can store both the fuels and annular partial-saturation objects containing alicyclic hydrocarbon, and is generated, it does not need to put side by side a separation means do not need both tanks which store the annular partial-saturation object by which reaction generation was carried out like before with the tank which stores the fuel for hydrogen generation, and separate hydrogen gas apart from these tanks, and can generalize it on a single tank.

[0021] Namely, if the hydrogen gas and the annular partial saturation object which were again generated in the fuel for this reservoir liberating tank are supplied after storing the fuel which contains alicyclic hydrocarbon in a reservoir liberating tank, being supplied outside from there and passing through dehydrogenation It sediments at the pars basilaris ossis occipitalis (lower part) of a reservoir liberating tank, an annular partial saturation object is stored, cooling and dissolving in the supply process to the inside of a fuel, and hydrogen gas is discharged by the high grade from an exhaust port, without dissolving in a fuel (making a hydrogen gas separation means intervene by the case). This hydrogen gas is used by the hydrogen fueled engine.

[0022] The demarcation membrane which suppresses diffusion of a dehydrogenation product in this reservoir liberating tank, and penetrates hydrogen gas to it can be prepared in the interior. By preparing a demarcation membrane, it can control that a dehydrogenation product spreads in a hydrocarbon system fuel, and the content in the hydrocarbon system fuel supplied for hydrogen generation can be stopped low. Although the content ratio of the compound (for example, decalin)

which contributes to dehydrogenation relatively and emits hydrogen will fall and hydrogen generation effectiveness will fall if a dehydrogenation product is contained in the hydrocarbon system fuel supplied for hydrogen generation. A dehydrogenation product can be stored by preparing a demarcation membrane, being able to supply a dehydrogenation product to another side, and dividing with a hydrocarbon system fuel within a single tank at the same time while it was divided and it stores a fuel in a side. It can divide into extent which can stop the flare of concentration distribution of the dehydrogenation product from a side to the another side which contains a dehydrogenation product in high concentration at least by the partition by the demarcation membrane.

[0023] A demarcation membrane can be prepared in the interior of a reservoir liberating tank at an abbreviation horizontal, and can store a dehydrogenation product under this demarcation membrane divided by the demarcation membrane. Since the interior of a tank is divided up and down by preparing a demarcation membrane in an abbreviation horizontal, while hydrogen gas can be discharged to a high grade using the difference between solubility and specific gravity to the hydrocarbon system fuel of hydrogen gas and a dehydrogenation product, a dehydrogenation product can be stored in a tank lower part. Moreover, it is useful also at the point that the concentration distribution to the lower layer section which always exists horizontally and whose dehydrogenation product content increases from the oil level of a fuel and the management of a hydrocarbon system fuel with few dehydrogenation product contents corresponds.

[0024] If said demarcation membrane is prepared movable, it is effective. If a demarcation membrane is prepared movable in a tank, when there are few amounts of the dehydrogenation product generated, for example By making it small, the near tank content volume of another side where this dehydrogenation product is stored. A side can be enlarged and while storing a hydrocarbon system fuel can store a lot of fuels. Hydrocarbon system fuels decrease in number with generation of hydrogen gas gradually, while the amount of a dehydrogenation product increases conversely, one [said] near tank content volume is enlarged, and it becomes possible to be able to store a lot of dehydrogenation products etc. Therefore, by migration of the demarcation membrane according to the physical relative amount of a hydrocarbon system fuel and a dehydrogenation product, a deployment of a tank can be aimed at and lightweight-ization of the installation to a narrow installation or the whole equipment can be attained.

[0025] The reservoir tank which stores the dehydrogenation product (the fuel containing alicyclic hydrocarbon may be included) from which it had the movable demarcation membrane which divides the interior, and while it was divided by the demarcation membrane, and the fuel which contains alicyclic hydrocarbon in ** was stored, it was generated by the dehydrogenation of said fuel in ** of another side, and hydrogen gas was removed when the above-mentioned reservoir liberating tank was not formed in the hydrogen fueled engine system of this invention can be formed further.

[0026] In this case, both the tank which stores the fuel containing alicyclic hydrocarbon like [at the time of using the above-mentioned reservoir liberating tank], and the tank which stores a dehydrogenation product are not needed, but it can generalize on a single tank. Thereby, installation of a car etc. is attained and it can also attain lightweight-ization also in the limited location. Moreover, since the dehydrogenation product from which hydrogen gas was removed is stored, it is not necessary to prepare the exhaust port which discharges hydrogen gas.

[0027] Moreover, a hydrogen gas separation means can also be established, and if the hydrogen gas and the dehydrogenation product which were produced by the dehydrogenation of a fuel are supplied, hydrogen gas is separated and you may make it discharge with said hydrogen gas separation means for the above-mentioned separation means.

[0028] While equipping the hydrogen fueled engine system of this invention with the heater which heats a catalyst and a catalyst, a dehydrogenation product and hydrogen gas are supplied and the playback tank which carries out a hydrogenation reaction on the catalyst which had the dehydrogenation product heated can be formed further. When the hydrogenation reaction of the dehydrogenation product is carried out by hydrogenation and it reproduces within a playback tank, the alicyclic hydrocarbon which is the hydride of a dehydrogenation product is reproduced.

[0029] In the case of the compound of a 2 ring type or a 3 ring type, that hydrogenation reproduces the incomplete compound for which a decalin or a cyclohexane is reproduced from naphthalene or

benzene, respectively also contains in playback in this invention remarkably. That is, when reproducing naphthalene, for example, it also includes remarkably the thing which reproduce a decalin and for which a tetralin is reproduced, and reproducing a tetralin with a decalin.

[0030] The hydrogen fueled engine system of this invention is excellent in the energy efficiency in a system, according to the circulatory system of alicyclic hydrocarbon / annular partial saturation object, is clean and can build a system with the high use effectiveness of an energy resource while it is possible to make use of waste heat perform the dehydrogenation of alicyclic hydrocarbon quickly and efficient, and to supply hydrogen gas with high hydrogen density to a hydrogen fueled engine good.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to a drawing, the operation gestalt of the hydrogen fueled engine system of this invention is explained. In addition, in the following operation gestalt, it explains focusing on the case where the fuel (only henceforth a "decalin") which uses a decalin as a principal component is used as a hydrocarbon system fuel. However, in this invention, it is not restricted to these operation gestalt.

[0032] (The 1st operation gestalt) The 1st operation gestalt of the hydrogen fueled engine system of this invention is explained with reference to drawing 1 . If this operation gestalt carries the hydrogen fueled engine system of the 1st operation gestalt of this invention in the automobile which uses hydrogen gas as a fuel and makes a decalin react under existence of an elevated-temperature catalyst, using the decalin / naphthalene reaction which generates naphthalene and hydrogen gas, it will store it into a original fuel by the chemical bond rather than will carry out adsorption storage of the hydrogen gas molecule. Moreover, this operation gestalt makes hydrogen gas disengageable while storing a decalin and generation naphthalene using a single reservoir liberating tank.

[0033] As shown in drawing 1 , while the hydrogen gas and the naphthalene which this operation gestalt stored the decalin 12, and produced by the dehydrogenation of a decalin in the stored decalin are supplied, it has the hydrogen fueled engine 30 which the hydrogen gas separated from the exhaust port with the reservoir liberating tank 11 which discharges hydrogen gas, the reaction tank 15 which carries out dehydrogenation on the catalyst which had the decalin supplied from the reservoir liberating tank 11 heated, and the reservoir liberating tank 11 is supplied, and operates.

[0034] The reaction tank 15 is equipped with the catalyst 20, and a catalyst 20 intervenes a heating element 21 and is heated with the waste heat of a hydrogen fueled engine 30. The feeder 22 for supplying a decalin is formed in the upper part of the reaction tank 15, and the 1st temperature sensor 23 which detects the temperature on the front face of a catalyst is attached near the catalyst 20.

[0035] It connects with the reservoir liberating tank 11 by the end of the charging line 16 equipped with the feed pump P1 open for free passage, and a feeder 22 supplies a decalin by injection or addition so that a decalin may be in a liquid membrane condition on a catalyst 20. For example, what can be supplied spraying, in the shape of a shower, etc. can be used. Two or more feeders may be prepared, and in this case, the end of a charging line 16 can branch to plurality, and they can attach a feeder in each branching edge.

[0036] In the state of the above-mentioned liquid membrane, the amount of hydrogen gas generation becomes max at the time of the dehydrogenation in overheating (heating at the temperature exceeding the boiling point of a decalin), and a liquid membrane condition. This is because an invert ratio improves when the vapor rate of a decalin becomes so small that there is little substrate volume (volume of a decalin) and a vapor rate carries out dehydrogenation in the small and hot condition.

That is, since a vapor rate is proportional to each of the temperature gradient of volume, heat transfer area and the source of heating, and the boiling point, a vapor rate will become small if there are few amounts of a liquid decalin. Since a liquid decalin exists in the state of liquid membrane also on a heating catalyst (for example, 200-350 degrees C), a catalytic activity site is whenever [high enough covering], and is always filled up by prompt adsorption of the decalin from the liquid phase. That is, the reactivity which was excellent rather than it made it react with a gas on a catalyst front face is acquired by carrying out dehydrogenation in the state of liquid membrane on a catalyst front face.

[0037] The heating element 21 which will be heated if the hydrogen fueled engine itself generates heat is arranged at the side by which a hydrogen fueled engine 30 radiates heat, the interior is made

to circulate through cooling water to a heating element 21, heat is removed to it, and a catalyst and the cooling water circulatory system 26 which adjusts the skin temperature (heating value) of the side which counters are formed in it. A heating element 21 is the location which can receive heat dissipation of a hydrogen fueled engine 30, and opposite arrangement is carried out on the front face of the side which does not cause the dehydrogenation of a catalyst 20. When the cooling water circulatory system 26 is beyond desired temperature in response to the signal from a temperature sensor 23, the temperature controller 24 which circulates through cooling water is formed.

[0038] A heating element 21 is excellent in heat transfer nature, and is constituted possible [accommodation of the heating value which cooling water is circulated inside and radiates heat inside]. For example, what carried out the interior of the cooling pipe which pours cooling water to the metal hollow object can be used.

[0039] Moreover, the end of the charging line 17 equipped with the bulb V1 for supplying hydrogen gas is connected to the hydrogen fueled engine 30, and this charging line 17 is open for free passage with the reservoir liberating tank 11. Since dehydrogenation in a reaction tank cannot be performed before a hydrogen fueled engine generates heat, the hydrogen storage tank for storing the hydrogen gas supplied in early stages of starting of a hydrogen fueled engine and starting can be formed in a charging line 17. The hydrogen gas stored in this hydrogen storage tank is also applicable to the hydrogenation reaction of naphthalene in the below-mentioned playback tank (regenerative apparatus).

[0040] A catalyst is heated being controlled so that whenever [catalyst temperature] will not exceed desired temperature with this heat, if a hydrogen fueled engine 30 generates heat by starting, after recognizing having reached predetermined temperature with the temperature sensor 23, if a decalin is supplied in the state of liquid membrane on this heating catalyst, dehydrogenation will be carried out and hydrogen gas and gaseous-phase naphthalene (hydeogen-rich gas) will be generated.

[0041] The side which causes the dehydrogenation of a catalyst 20 can support and constitute a catalyst metal particle in a porous carbon carrier. The carbon support Pt catalyst using the metal of noble-metals systems, such as Pt, Pt-Ir, Pt-Re, and Pt-W, as said catalyst, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst, a carbon support Pt-W compound metal catalyst, or the catalyst that used the nickel system metal can be used.

[0042] The end of the introductory tubing 14 equipped with the pump P2 and the check valve 25 is connected to the wall surface of the reaction tank 15, and the hydrogen gas and gaseous-phase naphthalene which were generated can be supplied now to the reservoir liberating tank 11.

[0043] The reservoir liberating tank 11 is sealed inside and constituted possible [a reservoir of a decalin 12], the fuel feed hopper 18 equipped with the bulb V2 for supplying a decalin 12 is formed in the up wall surface of the reservoir liberating tank 11, and the other end of the charging line 17 for supplying hydrogen to a hydrogen fueled engine is connected to it in the exhaust port. A decalin 12 is the range which has an opening above the reservoir liberating tank 11, and it dissociates and it can supply now the hydrogen gas which can supply now from the fuel feed hopper 18 through a bulb V2, and was generated by the reaction tank 15 from a charging line 17 to a hydrogen fueled engine 30. Moreover, the exhaust pipe 19 equipped with the bulb V3 for discharging stored naphthalene 12' is formed in the pars basilaris ossis occipitalis of the reservoir liberating tank 11.

[0044] In the side attachment wall by the side of the base of the reservoir liberating tank 11, the introductory tubing 14 connected with the reaction tank 15 is formed so that the other end may be located in a decalin 12, and it is opened for free passage with the reaction tank 15. From the other end of the introductory tubing 14 which becomes the inside of liquid, the mixed gas (hydeogen-rich gas; you may evaporate and the residual decalin which remains may also be included) of the hydrogen gas generated by the reaction tank 15 and gaseous-phase naphthalene could be supplied into liquid, and is come.

[0045] The interior of the reservoir liberating tank 11 can be equipped with a demarcation membrane 13 at the oil level and abbreviation horizontal of a decalin 12, it can penetrate the hydrogen gas 27 which surfaces, can suppress diffusion within the decalin of naphthalene 12', and can store it under the demarcation membrane 13. In the interior of the reservoir liberating tank 11, the hydrogen gas with which the concentration distribution by which the demarcation membrane 13 arranged at a horizontal plane and abbreviation parallel moves to the lower layer section with the management of

few decalins to naphthalene contents [many] of a naphthalene content is located in abbreviation parallel, and is supplied in the lower part of a demarcation membrane 13 can pass the film surface of a demarcation membrane uniformly. Since a viscosity rise etc. may be locally caused when the amount of naphthalene becomes an ununiformity on the outskirts of an outlet of the introductory tubing 14 in a decalin especially, it is desirable to make it not spoil the passing speed in the inside of the liquid of hydrogen gas.

[0046] A demarcation membrane 13 can be constituted movable in the direction of a normal of the film surface, and abbreviation parallel. In order to stop the flare of concentration distribution of naphthalene as physical relationship of the demarcation membrane 13 to the reservoir liberating tank 11, in the phase with little amount of supply of naphthalene, the inside of a reservoir liberating tank makes small the volume by the side of naphthalene supply, and should just be arranged in the location which can expand the volume by the side of naphthalene supply according to the amount of naphthalene.

[0047] As for migration of a demarcation membrane, it can be desirable for the volume of the field where the interior of a reservoir liberating tank was divided to be reversibly changeable, and it can carry out a parallel displacement to a reservoir liberating tank. As shown in drawing 1, the parallel displacement of the demarcation membrane 3 with which the abbreviation horizontal was equipped may be made to be able to carry out in the direction A of a normal of the film surface (the vertical direction), and the volume of the field (room) divided by two can be changed into arbitration according to extent of generation of naphthalene or hydrogen.

[0048] While a demarcation membrane can penetrate hydrogen gas, diffusion of the naphthalene in the inside of a decalin is controlled, and to a decalin, if stable, there is especially no limit and it can be suitably chosen from well-known things. For example, if the low thing of naphthalene permeability and naphthalene are removed, except for a penetrable thing and hydrogen gas, you may be any of the thing of matter nontransparent nature. Moreover, you may be a firm tabular thing and may have the elasticity and elasticity which can be expanded and contracted. Moreover, two or more demarcation membranes can also be prepared in one reservoir liberating tank.

[0049] As a concrete example, the mesh-like filter film and the check valve of a large number by which clausilium is carried out when it opens when hydrogen gas penetrates from the side which contains naphthalene in high concentration, and ** starts from a reverse side are mentioned for the shape of a grid, the check valve film arranged at random, and resin material, silicone material, rubber material, metal material, etc. can choose the quality of the material suitably.

[0050] The end of the charging line 16 for supplying the low decalin 12 of a naphthalene content ratio to the reaction tank 15 which bears the dehydrogenation of a decalin is attached above the film surface of a demarcation membrane 13. This end can supply the low decalin of a naphthalene content ratio by being located in the upper part near the film surface of a demarcation membrane 13. A charging line 16 is equipped with a feed pump P1, and the reservoir liberating tank 11 and the reaction tank 15 are opening it for free passage through a charging line 16.

[0051] The reservoir liberating tank 11 can equip a hydrogen fueled engine 30, the charging line 17 open for free passage, the reaction tank 15 and the introductory tubing 14 open for free passage, and the charging line 16 connected with a feeder 22 with the coupler (joint) which is not illustrated, respectively, and can constitute it removable in a coupler. For example, it inserts in simply and can constitute in the gestalt of the exchange tank (cartridge tank) whose removal is possible.

[0052] After carrying out specified quantity generation of the hydrogen gas from a decalin by constituting the reservoir liberating tank 11 removable, the generation naphthalene stored exchange or by once demounting and reproducing naphthalene in the reservoir liberating tank itself can be collected or removed, for example, even when not fixing in a specific location, such as mounting, supply of simple and continuous hydrogen is attained.

[0053] Moreover, while not constituting the reservoir liberating tank 11 removable or constituting removable, the naphthalene of the reservoir liberating tank 11 may constitute only the part of the lower part of the demarcation membrane 13 stored by high concentration removable. In this case, the part in which naphthalene was stored can also be prepared so that it can also constitute in the cartridge-type which can be contained to a reservoir liberating tank and this part may constitute some reservoir liberating tanks. That is, the lower part of a demarcation membrane 13 can be inserted in

and it can constitute as the mode which can be removed, for example, an exchange tank, (cartridge tank). In this case, it becomes possible to continue supply of the hydrogen gas to a fuel cell etc. by exchanging the part (exchange tank) which contains naphthalene in high concentration to what was filled with the decalin (exchange tank).

[0054] With this operation gestalt, as shown in drawing 2, the playback tank 41 which hydrogenates naphthalene and reproduces a decalin and/or a tetralin can be formed further. That is, the hydrogenation reaction of naphthalene and the hydrogen gas can be carried out using a heating catalyst, a decalin or a tetralin can be made to be able to generate, it can connect with the reservoir liberating tank 11, and this playback tank 41 can be carried in a car.

[0055] The playback tank 41 is opened for free passage by the top-face side of the reservoir liberating tank 11 through the charging line 46 which is the base side of the reservoir liberating tank 11, and was equipped with the bulb V5 and the pump P4 through the charging line 47 equipped with the bulb V4 and the pump P3, respectively. Thereby, the decalin and tetralin which the naphthalene in the reservoir liberating tank 11 inserted in the charging line 47, can supply it now to a playback tank, and were reproduced are supplied to the reservoir liberating tank 11 through a charging line 46.

[0056] The catalytic-reaction machine which it consists of [machine] heaters 45 which heat a catalyst 44 and a catalyst 44, and makes generation of heat and endoergic produce is formed in the base side of the playback tank 41. The side which performs the hydrogenation reaction of a catalyst 44 supports a catalyst metal particle to a porous carbon carrier, and is constituted. As a catalyst, the carbon support Pt catalyst explained above, a carbon support Pt-Ir compound metal catalyst, a carbon support Pt-Re compound metal catalyst, a carbon support Pt-W compound metal catalyst, or the catalyst that used the nickel system metal can be used. Near the catalyst 44, the temperature sensor 43 which detects the temperature on the front face of a catalyst is attached.

[0057] Moreover, the hydrogen gas supply line 42 for supplying hydrogen gas is attached in the playback tank 41 from the facility of the hydrogen bomb prepared in the car exteriors, such as a gas station, electrolysis-of-water equipment, etc. A clean system can be built if the hydrogen gas generated by the electrolysis of water is supplied.

[0058] With this operation gestalt, if a decalin 12 is supplied to the reservoir liberating tank 11 through a charging line 18, a decalin 12 will insert in a charging line 16 and will be sent to the reaction tank 15. If a decalin is gradually supplied on the dry catalyst, a catalyst front face carries out humidity gradually, and goes and a decalin is supplied in the state of liquid membrane, hydrogen pressure, i.e., a hydrogen yield, will approach maximum.

[0059] At this time, 200-350-degree C 200-500 degrees C are preferably controlled by 280 degrees C still more preferably as predetermined temperature of the front face of a catalyst 20. This reason is that the dehydrogenation made into the purpose has a high reaction rate and possibility that a carbon deposit will arise when it is not practical if sufficient fuel cell output cannot be obtained but 500 degrees C is exceeded, and 350 degrees C is exceeded if it puts in another way when predetermined temperature is made into less than 200 degrees C.

[0060] Thus, the hydeogen-rich gas containing the generated naphthalene inserts in the introductory tubing 14 through a check valve 25 with a pump P2, and is supplied into the decalin 12 of the reservoir liberating tank 11. In the reservoir liberating tank 11, the naphthalene and the residual decalin which existed by the gaseous phase while rising the inside of a decalin 12 to surface are cooled in the process supplied into a decalin 12, hydrogen gas 27 condenses and liquefies a residual decalin, and naphthalene is coagulated and sediments. Thereby, hydrogen gas is separated by the demarcation membrane 13 with naphthalene and a residual decalin, and hydrogen gas 27 is further divided into a high grade in the opening of the tank upper part. The separated hydrogen gas is supplied to a hydrogen fueled engine 30.

[0061] In addition, the hydrogen gas in the reservoir liberating tank 11 can be changed into pressurization or a high-pressure condition, or hydrogen discharge effectiveness can be raised by making the pressure to the direction of a hydrogen fueled engine into low voltage (for example, negative pressure).

[0062] Moreover, since a tetralin carries out dehydrogenation before the dehydrogenation of a decalin by using the composite fuel of a decalin and a tetralin, hydrogen gas can be generated

promptly. Furthermore, a lot of [promptly] hydrogen gas than the dehydrogenation of a fuel can be generated before the dehydrogenation of a fuel by dissociating with a decalin in a reservoir liberating tank or a tank other than a reservoir liberating tank, storing a tetralin, and carrying out dehydrogenation before the dehydrogenation of a decalin on the catalyst which had this tetralin heated. For this reason, the hydrogen fueled engine system of this invention is carried in a car, and while being able to raise startability by carrying out dehydrogenation of the tetralin at the time of starting, acceleration responsibility can also be raised by carrying out dehydrogenation of the tetralin at the time of acceleration.

[0063] In addition, playback of the decalin from generation naphthalene can use the stable technique well-known as aviation fuel. Thereby, it can be safe, and can be environment-friendly and the hydrogen gas of a high grade can be generated.

[0064] On the other hand, in stopping a car, if a feed pump P1 is stopped and the decalin supply from a feeder 22 is suspended, generation of hydrogen gas will stop. In addition, since a small amount of hydrogen gas is generated even after suspending decalin supply, after forming a reserve hydrogen storage tank in the charging line 17 which opens a hydrogen fueled engine and a reservoir liberating tank for free passage and letting the generated hydrogen gas pass to the reservoir liberating tank 11, it can store.

[0065] Moreover, by the playback tank, it is controlled by ON/OFF of a heater 45 so that the temperature of a catalyst 44 turns into predetermined temperature. this predetermined temperature -- the temperature between 150-200 degrees C -- the temperature of about 150 degrees C is preferably employable. A bulb V4 is opened, a pump P3 is driven, and the mixed liquor of naphthalene and an unreacted decalin is supplied to the playback tank 41 through a charging line 47. Moreover, the hydrogen gas obtained from the hydrogen bomb or electrolysis-of-water equipment which can come, simultaneously is formed in the gas station etc. is supplied to a playback tank, a naphthalene hydrogenation reaction is performed on the catalyst 44 controlled by predetermined temperature, a decalin is reproduced, a bulb V5 is opened, a pump P4 is driven, a charging line 46 is inserted in, and playback decalins are collected to the reservoir liberating tank 11. As for the hydrogen gas in the playback tank 41, at this time, it is desirable to make it pressurization or high pressure.

[0066] Moreover, the control means which controls the amount of the hydrocarbon system fuel on a catalyst by the point which controls the amount of hydrogen gas generation as a predetermined value so that the hydrogen capacity detected with the hydrogen capacity detector which detects the hydrogen capacity produced by dehydrogenation, and the hydrogen capacity detector becomes beyond a predetermined value can also be prepared in a reaction tank.

[0067] In addition, when hydrogenating naphthalene simply and promptly, make whenever [catalyst temperature] into low temperature from the above, a tetralin is made to generate without pressurizing hydrogen gas, and you may make it supply it to a reservoir liberating tank.

[0068] Although the example which carries the playback tank 41 in a car was explained above, a playback tank is installed in a gas station etc., the hydrogen obtained by electrolyzing water in a gas station etc. is supplied, and you may make it reproduce a decalin.

[0069] (The 2nd operation gestalt) The 2nd operation gestalt of the hydrogen fueled engine system of this invention is explained with reference to drawing 3 . This operation gestalt stores both the generation naphthalene dissolved by the decalin and the decalin using the single reservoir tank after separation of hydrogen gas. In addition, a fuel can use the fuel used with the 1st operation gestalt, gives the same reference mark to the same component as the 1st operation gestalt, and omits the detailed explanation.

[0070] As shown in drawing 3 , the reaction tank 15 is equipped with a catalyst 20, and the feeder 22 for a catalyst 20 intervening the heating element 21 heated by heat dissipation of a hydrogen fueled engine 30, being heated, and supplying a decalin to the upper part is formed. The end of the introductory tubing 57 is connected to the wall surface of the reaction tank 15, and it is open for free passage with the liberating tank 55.

[0071] A liberating tank 55 is equipped with the feeder 54 connected by the other end of the charging line 50 which is open for free passage to the left ventricle of the reservoir tank 51, carries out spraying etc. and can supply a decalin to the hydeogen-rich gas supplied through the introductory tubing 57 from the reaction tank 15 while being constituted from the exterior by air cooling, water

cooling, etc. possible [cooling].

[0072] The end of the charging line 58 equipped with the hydrogen fueled engine 30 and the hydrogen storage tank 59 open for free passage is connected to the liberating tank 55, and hydrogen gas is supplied to a hydrogen fueled engine through this charging line 58. The hydrogen storage tank 59 can be supplied to a hydrogen fueled engine using the hydrogen gas stored in the hydrogen storage tank 59, while being able to store the separated hydrogen gas and whenever [stoving temperature / of the catalyst by the hydrogen fueled engine /, such as the time of starting of a hydrogen fueled engine and early stages of starting,] does not reach the predetermined temperature in which dehydrogenation is possible.

[0073] Moreover, the end of piping 56 is connected to the pars basilaris ossis occipitalis of a liberating tank 55, and it is open for free passage at it with one reservoir room (right ventricle of the demarcation membrane 53 of a drawing) of the reservoir tank 51.

[0074] As the reservoir tank 51 is shown in drawing 3, it has the movable demarcation membrane 53 of naphthalene nontransparent nature, and is constituted, and the interior is divided by two by the demarcation membrane 53 so that the direction of a normal of a film surface may serve as a wall surface of the upper part of the reservoir tank 51, or the lower part, and abbreviation parallel. The demarcation membrane 53 is constituted by the direction of a normal of the film surface, and abbreviation parallel (the longitudinal direction B of a drawing) movable.

[0075] While was divided, the fuel feed hopper 18 equipped with the bulb V2 for supplying a decalin 52 to a reservoir room (left ventricle of the demarcation membrane 53 of a drawing) is formed, seals, and it is constituted possible [a reservoir of a decalin]. Naphthalene decalin mixed liquor 52' is stored by the reservoir room (right ventricle of the demarcation membrane 53 of a drawing) of another side. The exhaust pipe 19 which equipped the right ventricle of the reservoir tank 51 with the bulb V3 for discharging stored naphthalene decalin mixed liquor 52' is formed.

[0076] A demarcation membrane 53 suppresses migration of the naphthalene from one ** to ** of another side, and to a decalin, if stable, there is especially no limit and it can choose it suitably from well-known things. For example, a penetrable thing etc. can be used if the thing of matter nontransparent nature, the low thing of naphthalene permeability, and naphthalene are removed. Moreover, you may be a firm tabular thing and may have the elasticity and elasticity which can be expanded and contracted. Moreover, two or more demarcation membranes can also be prepared in one reservoir tank.

[0077] As a concrete example, when ** starts from the side which opens when ** starts from a side with low diaphragm and naphthalene concentration, and contains naphthalene in high concentration, the check valve of a large number by which clausilium is carried out is mentioned for the shape of a grid, the check valve film arranged at random, and the quality of the material is as stated above.

[0078] Moreover, the charging line 50 for supplying the decalin (DE2) for making the organic substance, such as naphthalene which generated by the charging line 16 and the reaction tank 15 for supplying the decalin (DE1) used for hydrogen generation (dehydrogenation) to the reaction tank 15, separate and fluidize to a liberating tank 55 is formed in the wall surface of the left ventricle of the reservoir tank 51. What is necessary is just to make into 90/10 the rate (the amount of %;DE1 / the amount of DE2) of the amount supplied to a charging line 16 and a charging line 50.

[0079] If a decalin 52 inserts in a charging line 16 from the reservoir tank 51 and the reaction tank 15 is supplied, the hydeogen-rich gas (the residual decalin which evaporated may also be included.) which occurred by the reaction tank 15 will be supplied to a liberating tank 55, where generation naphthalene is included. At this time, the catalyst 20 is heated by the heat dissipation from a hydrogen fueled engine.

[0080] While the hydeogen-rich gas supplied to the liberating tank 55 contacts the decalin which blows off from a feeder 54 and is cooled, it dissolves in the supplied decalin and the naphthalene and the residual decalin in gas are separated with hydrogen gas. The hydrogen gas of the separated high grade is supplied to a hydrogen fueled engine 30 through the introductory tubing 57. The dissolved naphthalene is stored by the right ventricle of the reservoir tank 51 as naphthalene decalin mixed liquor.

[0081] It moves in the direction (left in drawing) which the volume of a right ventricle expands as the amount of a demarcation membrane 53 of naphthalene decalin mixed liquor increases. And if a

predetermined amount is reached, a bulb V3 is opened and closed, naphthalene decalin mixed liquor is discharged and collected from an exhaust port 19, in connection with this, a demarcation membrane 53 will move in the direction (method of the right in drawing) which the volume of the left ventricle expands, and a decalin will be supplied from the fuel feed hopper 18. By repeating this cycle, the hydrogen gas of a high grade can be continuously supplied to hydrogen use equipment.

[0082] With this operation gestalt, a liberating tank can also be equipped with a hydrogen gas separation means, and if the hydrogen gas and the dehydrogenation product which were produced by the dehydrogenation of a fuel are supplied, hydrogen gas will be separated and discharged by said hydrogen gas separation means. Thereby, the hydrogen gas of a high grade can be supplied more to a hydrogen fueled engine.

[0083] Although the operation gestalt mentioned above explained focusing on the example which used the decalin as a fuel for hydrogen generation, it is the same when hydrocarbon system fuels other than a decalin as stated above are used. Moreover, although especially the mounted fuel cell was explained to the example also about hydrogen use equipment, this invention is also applicable to hydrogen use equipments other than a mounted fuel cell.

[0084]

[Effect of the Invention] While according to this invention can aim at improvement in the energy efficiency of the whole system by use of the waste heat from a hydrogen fueled engine, and making dehydrogenation perform quickly, supplying the hydrogen gas of a high grade efficiently and being able to carry out the thing of it, a lightweight and small hydrogen fueled engine system can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram showing the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the outline block diagram showing an example which formed the playback tank in the 1st operation gestalt.

[Drawing 3] It is the outline block diagram showing the 2nd operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

11 ... Reservoir liberating tank

51 ... Reservoir tank

12 52 ... Hydrocarbon system fuel (decalin)

12', 52' ... Dehydrogenation product (naphthalene)

13 53 ... Demarcation membrane

15 ... Reaction tank

30 ... Hydrogen fueled engine

41 ... Playback tank

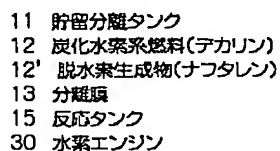
55 ... Liberating tank

[Translation done.]

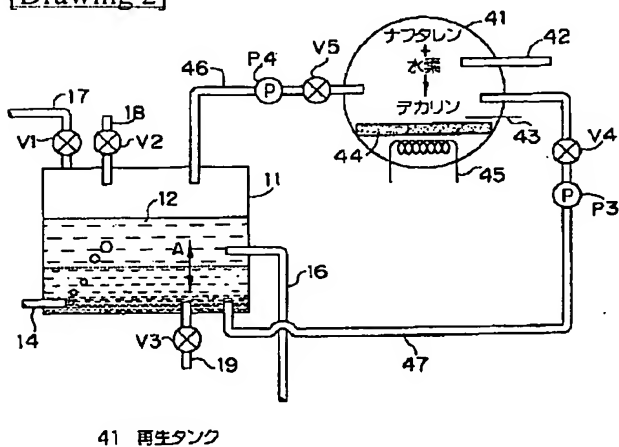
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

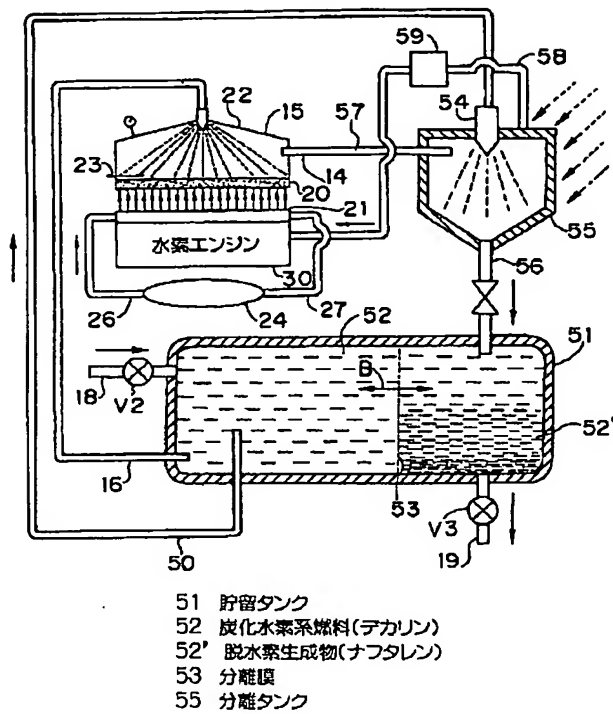
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.